

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-032166

(43)Date of publication of application : 21.02.1984

(51)Int.Cl.

H01L 29/28

H01L 27/14

H01L 29/91

H01L 31/04

(21)Application number : 57-141925

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>

(22)Date of filing : 16.08.1982

(72)Inventor : EBISAWA FUMIHIRO
FUJIKI MICHIO
TABEI HISAO

(54) POLYACETYLENE SEMICONDUCTOR ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a solar battery cell which has high conversion efficiency by forming various junctions in a main chain axial direction with polyacetylene which is oriented substantially perpendicularly to the surface of a substrate.

CONSTITUTION: Linear ultrafine holes are formed by changed particles on a polycarbonate film, and a substrate which has 0.4 ~ 0.015 μ m of hole diameter, 1 ~ 700cm² of area and approx. 6 μ m of thickness is prepared. As catalyst, Ziegler catalyst, WC12/1/2H₂O, or MoCl₃/1/2H₂O is used to diffuse acetylene in the substrate 1, thereby forming a long fiber 2 of polyacetylene of high orientation. As a method of forming a junction, a Schottky junction is formed by the aluminum and indium. When Na, K, Li is deposited in ultrafine amounts to thermally diffuse them, a P-N junction is obtained. The electrodes of these junction surfaces are formed in translucent or transparent manner, and a light is introduced from above the junction surface. According to this structure, a solar battery in which photodiodes of independent vertical polyacetylene are aligned in a superhigh density can be obtained, thereby obtaining an element which has high conversion efficiency and high flexibility.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—32166

⑬ Int. Cl.³
H 01 L 29/28
27/14
29/91
31/04

識別記号

庁内整理番号
7514—5 F
6819—5 F
7638—5 F
7021—5 F

⑭ 公開 昭和59年(1984)2月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ ポリアセチレン半導体素子

茨城県那珂郡東海村大字白方字
白根162番地日本電信電話公社
茨城電気通信研究所内

⑯ 特 願 昭57—141925

⑰ 出 願 昭57(1982)8月16日

⑱ 発 明 者 海老沢文博
茨城県那珂郡東海村大字白方字
白根162番地日本電信電話公社
茨城電気通信研究所内

⑲ 発 明 者 藤木道也

⑳ 発 明 者 田部井久男

茨城県那珂郡東海村大字白方字
白根162番地日本電信電話公社
茨城電気通信研究所内

㉑ 出 願 人 日本電信電話公社

㉒ 代 理 人 弁理士 鈴江武彦

明 細 書

1. 発明の名称

ポリアセチレン半導体素子

2. 特許請求の範囲

基板内部に基板面に略垂直な方向に設けられた直線微細孔と、この直線微細孔の内部に基板面に略垂直な方向に配向して設けられたポリアセチレンとを具備することを特徴とするポリアセチレン半導体素子。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明はポリアセチレンの配向性を利用したポリアセチレン半導体素子に関するものである。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

ポリアセチレンは半導性を有する高分子半導体であるが、種々のドナー性あるいはアクセプター性不純物をドーピングすることにより、その電気伝導度を12桁以上変化させることができ、金属薄膜フィルム、太陽電池材料、バッテリーなど種々の応用が期待される。通常のチーグラ-

触媒で製造されるポリアセチレンの構造は直径200Åの長い繊維が複雑にからみ合っており、フィルムは特定の方向に配向していない。ポリアセチレンの分子構造から言って、主鎖軸にそって最も電気伝導性が良く、また半導体特性も優れている。これまで、無配向ポリアセチレンを用いた半導体素子として、pnヘテロ接合、ショットキー接合などの各種半導体素子が作製されていたために、半導体素子特性はSi, GaAsなどの半導体特性にくらべては悪く、また太陽電池素子にした場合も変換効率が小さいという欠点があった。

〔発明の目的〕

本発明は上記の事情に鑑みてなされたもので、基板面に略垂直な方向に配向させたポリアセチレンを用いて、ポリアセチレンの主鎖軸方向に各種接合を形成させ、優れた半導体素子、特に変換効率の高い太陽電池素子の作製に好適したポリアセチレン半導体素子を提供することを目的とする。

〔発明の概要〕

高分子半導体であるポリアセチレンは直接フィルム状に重合させる方法が見出されて以来、その電気的、光学的特性が明らかになり、特に、アクセプター性不純物、ドナー性不純物をドーピングすることでそれぞれp型、n型のポリアセチレンが作製できるだけでなく、その電気伝導度を12桁以上も変化させ、金属状態をも出現させることができるようになった。このようにポリアセチレンは半導体としての特性を有するため、ダイオード、トランジスタ、太陽電池として使用できる可能性があり、ポリアセチレンのような高分子半導体でこれらの電子能動デバイスが作製されれば、作製の容易さ、可とう性、成型性、軽量性など種々の付加特性を有するものが可能となり、その有用性ははかりしれないものがある。これまでにこれら優れたポリアセチレンの半導体特性に着目して、半導体素子に関して、既に特公昭55-146982号公報、特公昭55-154780号公報、特公昭

55-138879号公報、特公昭55-

130182号公報及び特公昭56-129370号公報をはじめ数多くの報告がある。これらの報告にあるポリアセチレンはいずれも直径約200Åのポリアセチレン長繊維が複雑にからみ合った構造を持ち、しかも多孔質状態であるために見かけ上その電気的・光学的特性は等方的である。ポリアセチレンの分子構造から見ると炭素が単結合、二重結合のくり返しになっており、一次元半導体としてみることができ、その電気的・光学的特性も著しい異方性を示すはずである。特にポリアセチレンの主鎖軸方向には大きな電気伝導度を有し、主鎖軸に垂直な面での接合特性が極めて優れたものなることを見出し、以下に述べる本発明に到達した。

本発明に用いられるポリアセチレンは触媒を用い、フィルム面に略垂直に微細直線孔を有する基板内部にアセチレンの拡散を用いて作製される高配向ポリアセチレンである。触媒としてはチーグラ触媒(TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$,

$\text{Ti}(\text{I-PrO})_4$ と $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ との組み合わせ)、 $\text{WCl}_6/\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{MoCl}_5/\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ を用いる。直線微細孔を有する基板として、ポリカーボネートフィルムに荷電粒子により直線微細孔を形成させたもの商品名「ニュークリーポア・メンブレン」または金属、セラミック、プラスチック、無機半導体基板に微細加工技術により直線微細孔を形成したものを用いることができる。ただし、高配向ポリアセチレンを得るためには孔径は0.5 μm 以下、0.015 μm 以上のものが必要である。ここでは特に効率の高い太陽電池の作製のために透明、電気絶縁性、可とう性、軽量性の優れたポリカーボネート製ニュークリーポア・メンブレンを用い、高配向ポリアセチレン長繊維を得ることができた。このニュークリーポアの透明性を利用して、太陽電池では照射光を有効に用いることができる特徴を有する。また、このニュークリーポアは孔径0.4 μm から0.015 μm のものまで、面積は1 cm^2 から700 cm^2 の大面積のものまで各種のグレードがあり、また膜

厚も6 μm と太陽電池には最適である。また孔密度も荷電粒子の照射時間により大きくすることが可能である。

また本発明の原理からして、ポリアセチレンのかわり、共役二重結合を有する直鎖状高分子半導体(例えば、ポリパラフェニレン、ポリパラフェニレンスルフィド、ポリパラフェニレンオキシド、ポリチエニレン、ポリイ、6ヘプタジイ、ポリピロール、ポリパラフェニレンビニレンなど)を用いることでも同等の配向性が得られる。

このようにして基板面に略垂直な方向に配向したポリアセチレンの端部、基板上部面および下部面に0.01 μm 程度露出する。この露出部に接合面を形成することにより、優れたポリアセチレン半導体素子を得ることができる。

接合の形成方法としてはp型ポリアセチレンはアルミニウム、インジウムによりショットヤ一接合が、またp型ポリアセチレンに対してNa, K, Liを微量蒸着し、熱拡散によりpn接

合を形成することができる。これらの接合面の電極を半透明あるいは透明電極にすることにより接合面の上部から光を接合部へ導入することができ、太陽電池素子が形成される。

また垂直高配向ポリアセチレンを素子の数という観点から見れば、独立のたて形ホトダイオードが孔密度の数だけ、平面に存在することになる。孔密度が 6×10^8 個/cm² であるのでホトダイオードは1 cm² 当り 6×10^8 個あり、現在の超 LSI の最高集積度 10^7 個/cm² を上回る集積度を達成している。孔径 500 Å とすると孔密度は 10^{10} 個/cm² 程度まで上げることが可能であり、その集積度は現在の超 LSI の 1000 倍まで達成できる。このマイクロホトダイオードを用いて、上部面および下部面にホトリソグラフィ法により多数の微細ラインを形成することにより、小形超高分解能を持つ XY アドレス走査形固体撮像素子の形成が可能である。

〔発明の実施例〕

以下、実施例にしたがって詳しく説明する。

リーポアの断面図を第 1 図に示す。1 はポリカーボネート薄膜、2 は基板面に略垂直に配向したポリアセチレン長繊維である。

この高配向ポリアセチレンを含むニュークリーポアを1 cm 角に切り出し、どちらか一方にアルミニウム、反対面に金を真空蒸着する。この時、アルミニウム電極側にショットキー接合が形成される。これを第 2 図に示す。1 はポリカーボネート薄膜、2 は基板面に略垂直に配向したポリアセチレン長繊維、3 はアルミニウム電極、4 は金電極、5 は金のリード線である。

このようにして作製されたショットキー型ダイオードの電流-電圧特性を第 3 図に示す。これは上部面にアルミニウム電極を形成した場合であるが、下部面にアルミニウム電極を形成した場合も同等の優れた整流作用を示した。直列抵抗 170 Ω、整流比 1000 (バイアス電圧は ±1 V)、ビルドインポテンシャル 0.74 eV が得られた。

これに 3.5 mW/cm² の太陽光をアルミニウム

実施例 1

アルゴン雰囲気グローブボックス中で $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 系チーグラ触媒の n-ヘプタン溶液 ($\text{Al}/\text{Ti} = 4$, 触媒濃度 50 mmol/l) を作製し、30 分間放置した。50 cm 角の平滑な面を持つガラス基板上に触媒溶液を 0.1 ml 滴下し、面全体に広げる。次に厚さ 6 μm 直径 47 mm、孔径 0.05 μm、孔密度 6×10^8 個/cm² のニュークリーポア・メンブレンを静かに触媒液の上におく。この時、ニュークリーポアの下部から孔中に触媒が侵入し、上部面に達する。この状態のまま、上部からアセチレンガスを 20 cc/min の流量で静かに接触させると、上部面の触媒によりアセチレンの重合反応が起こり、その後、アセチレンは触媒溶液を含んだポリアセチレン中を拡散し、下部面に向かって重合する。約 5 分後にニュークリーポアをガラス基板から取り去り、重合停止および触媒除去のために n-ヘプタン溶液で数回洗浄し、乾燥させる。ポリアセチレンを含んだニューク

面から照射したところ、開放端電圧 0.35 V、短絡光電流密度 140 μA/cm²、曲線因子 0.5、変換効率 0.7 % の値が得られた。

実施例 2

実施例 1 において、触媒が孔内部だけでなく、ニューポア表面にも孔中心から直径 1000 ~ 3000 Å 程度と触媒がわき出るようにして重合を行なうとポリアセチレンの長繊維が表面から孔中に入りこんだ形のものが形成される。

このようにして形成した高配向ポリアセチレンの上部面にアルミニウム電極を数 100 Å 蒸着またはスパッタリングし、さらに酸化インジウムの透明電極を形成し、下部面には金の蒸着またはカーボン系導電塗料を塗布する。このようにして、作製された素子は実施例 1 と同様の整流特性を示し、直列抵抗 180 Ω、整流比 1000 (バイアス電圧は ±1 V)、ビルドインポテンシャル 0.79 eV が得られた。この整流素子を第 4 図に示す。1 はポリカーボネート薄膜、2 は基板面に略垂直に配向したポリアセチ

レン長繊維が上部面で広がったポリアセチレン、3はアルミニウム半透明電極、5は金のリード線、6は酸化インジウム透明電極、7はカーボン系導電塗料である。この素子に上部面(アルミニウム電極側)から3.5 mWの太陽光を照射した結果、光起電力が観測された。太陽電池特性は開放端電圧0.40 V、短絡光電流密度450 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、曲線因子0.45、変換効率2.3%が得られた。

実施例3

実施例1と同じ方法で作製した垂直高配向ポリアセチレンをヨウ素などハロゲンまたは五フッ化ヒ素などルイス酸を微量ドーブし、その電気伝導度を $10^{-4} \sim 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ にした。続けてポリアセチレン上部面にナトリウムなどアルカリ金属を数 μm 蒸着またはスパッタリングし、その後200℃で5分間加熱処理を行ない、さらに In_2O_3 を0.1 μm 程度スパッタリングした。以上の操作は 10^{-5} Torr以上の高真空状態で連続して操作可能である。アルゴン雰囲気下

で下部面にカーボン系導電塗料で電極を作製した。このようにして作製したポリアセチレンpn接合は良好な整流作用を示した。整流特性としては直列抵抗8 Ω 、整流比850(バイアス電圧±1 V)、ビルドインポテンシャル0.8 eVを得た。この素子の構造を第5図に示した。1はポリカーボネート薄膜、6は酸化インジウム透明電極、7はカーボン系導電塗料、8はナトリウムによって補償されたn型高配向ポリアセチレン、9はヨウ化ナトリウムの生成したi型高配向ポリアセチレン、10はヨウ素ドーパ型高配向ポリアセチレンである。

この整流素子の酸化インジウム透明電極側から3.5 mW/ cm^2 の太陽光を照射したところ、光起電力が発生した。太陽電池特性として、開放端電圧0.54 V、短絡光電流150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、曲線因子0.53、変換効率1.2%が得られた。

実施例4

実施例1と同じ方法で作製した垂直高配向ポリアセチレンを用いて、上部面にホトリソグラ

フィー法により幅5 μm 、長さ5 mmのストライプ状半透明アルミニウム電極を50 μm 間隔で50本リフトオフした。次に下部面に上部面と同様に金のストライプ状電極を上部ストライプ状電極に直交するように50本作製した。このようにして作製したXYアドレス走査形固体撮像素子の上部面から見た拡大図を第6図に示した。11は下部面にリフトオフにより形成した金ストライプ電極、12は上部面リフトオフにより形成した半透明アルミニウムストライプ電極、2はポリカーボネート薄膜の微細孔にある垂直配向ポリアセチレン長繊維、13はマイクロボトダイオードの集合体である。

これをXYアドレス走査形固体撮像装置として動作させるために上部面のストライプ電極と水平走査回路を接続し、また、下部面のストライプ電極を垂直走査回路に接続し、本撮像素子上に結像した映像を水平-垂直走査によりマイクロボトダイオードの光電流を電気信号として、時系列的に取り出すことができた。

5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ の面積に平均として、直径500 \AA のマイクロボトダイオードは150個存在するため、ストライプ電極幅および間隔をさらに微細することにより、超高分解能の固体撮像素子が数mm角で達成できる。

〔発明の効果〕

以上説明したように垂直微細孔中に重合した高分子半導体、特にポリアセチレンは高度に垂直配向された状態になるため、太陽電池を構成した時に直列抵抗の減少とともに整流特性の向上が認められ、この結果、軽量かつフレキシビリティに富む、変換効率の高い太陽電池が構成される利点がある。

また、本発明に用いた垂直微細孔は孔密度が 10^8 個/ cm^2 程度と高密度であり、この孔中に存在する独立した垂直配向ポリアセチレンの上部面および下部面に微細ストライプ電極を互いに直交するように形成することにより、ストライプ電極交差面にマイクロボトダイオードが形成されるので、超高分解能を有するXYアドレ

ス走査形固体撮像装置ができる。

4. 図面の簡単な説明

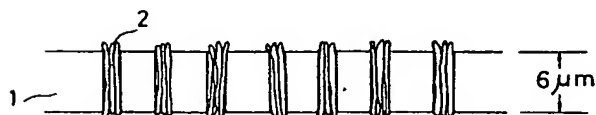
第1図は本発明に係る垂直配向ポリアセチレンを微細孔を含むポリカーボネート薄膜の一例を示す断面図、第2図は本発明に係る垂直配向ポリアセチレンとアルミニウムのショットキー接合素子の一例を示す断面図、第3図は本発明に係るショットキー接合素子の電流-電圧特性の一例を示す図、第4図は本発明に係る上部面上にもポリアセチレン長繊維が存在する垂直配向ポリアセチレンショットキー接合素子の一例を示す断面図、第5図は本発明に係る垂直配向ポリアセチレン中にpn接合を形成した素子の一例を示す断面図、第6図は本発明に係る上部面および下部面にストライプ電極を有するXYアドレス走査形固体撮像素子の一例を示す平面図である。

1…ポリカーボネート薄膜、2…垂直配向ポリアセチレン長繊維、3…アルミニウム電極、4…金電極、5…リード線、6…酸化インジウ

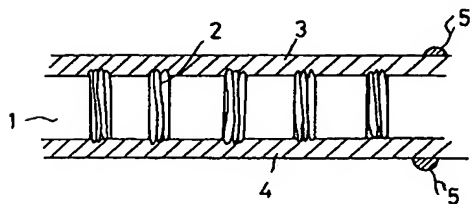
ム透明電極、7…カーボン系導電塗料、8…ナトリウム補償n型ポリアセチレン、9…i型ポリアセチレン、10…p型ポリアセチレン、11…金ストライプ電極、12…半透明アルミニウムストライプ電極、13…マイクロボトダイオードの集合体。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦

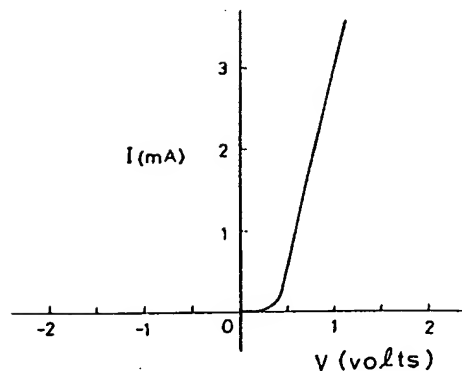
第 1 図



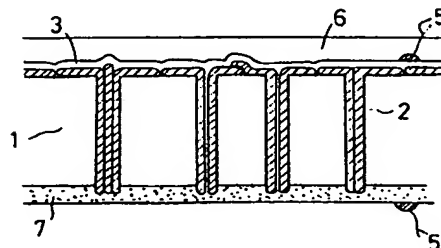
第 2 図



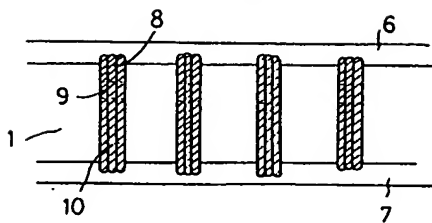
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図

